



Int. Cl. 2:

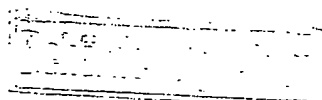
C 07 C 43/00

C 07 C 41/02



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 40 505 B 1

⑪

Auslegeschrift 26 40 505

⑫

Aktenzeichen: P 26 40 505.0-42

⑬

Anmeldetag: 9. 9. 76

⑭

Offenlegungstag: —

⑮

Bekanntmachungstag: 22. 12. 77

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲ —

⑳

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Aethern

㉑

Anmelder: Hoechst AG, 6000 Frankfurt

㉒

Erfinder: Scheffel, Günter, Dr., 8263 Burghausen; Obermeier, Reinhold, 8260 Mühldorf

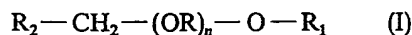
㉓

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
Nichts ermittelt

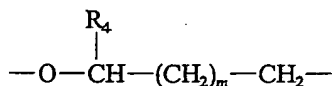
DT 26 40 505 B 1

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung kettenförmiger Äther, bei dem Oxalkylengruppen von Oxacycloalkanen eingelagert werden in eine Verbindung der allgemeinen Formel

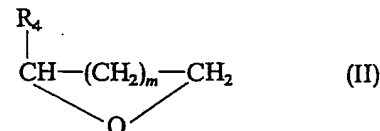


worin R_1 einen Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest und R_2 Wasserstoff oder Chlor bedeutet, n eine ganze Zahl von 0 bis 8 ist und OR gleiche oder verschiedene Oxalkylengruppen der Formel



darstellt, worin m eine Zahl von 0 bis 4 ist und

R_4 Wasserstoff oder im Falle von $m = 0$ auch einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Chlormethylrest oder einen Phenylrest bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen gemäß der Formel I in Gegenwart von Lewis-Säuren mit Oxacycloalkanen der allgemeinen Formel

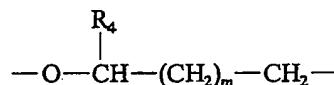


worin R_4 und m die obengenannte Bedeutung haben, umgesetzt, wobei bei der Umsetzung mit Oxacycloalkanen mit mehr als 4 Gliedern auch 3- bis 4gliedrige Oxacycloalkane zugegen sind.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kettenförmiger Äther, bei dem Oxalkylengruppen von Oxacycloalkanen eingelagert werden in eine Verbindung der allgemeinen Formel



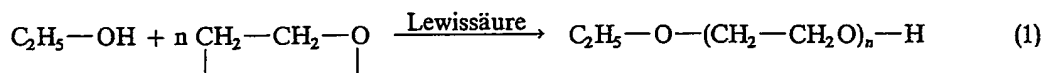
worin R_1 einen Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest und R_2 Wasserstoff oder Chlor bedeutet, n eine ganze Zahl von 0 bis 8 ist und OR gleiche oder verschiedene Oxalkylengruppen der Formel



darstellt, worin m eine Zahl von 0 bis 4 ist und R_4 Wasserstoff oder im Falle von $m = 0$ auch einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Chlormethylrest oder einen Phenylrest bedeutet.

Es ist bekannt, organische Verbindungen, die aktiven Wasserstoff im Molekül aufweisen (das sind im wesentlichen Verbindungen mit an Sauerstoff, Schwe-

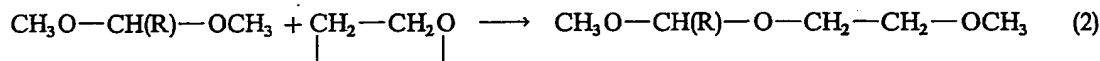
fel oder Stickstoff gebundenem Wasserstoff), beispielsweise Alkohole oder Ätheralkohole, in Gegenwart von Oxoniumsalzen mit Oxacycloalkanen zu Äther- oder Polyätheralkoholen umzusetzen (vgl. DT-OS 23 00 248). Die dabei vor sich gehende Reaktion läuft, beispielsweise bei Einsatz von Äthylalkohol und Äthylenoxid, wie folgt ab:



Die erhaltenen Produkte stellen also keine reinen Ätherverbindungen dar, sondern es handelt sich um Äther- oder Polyätheralkohole.

Es ist auch bekannt (vgl. Houben-Weyl, »Methoden der organischen Chemie« 1965, Band VI/3,

Seite 292) 1,2 Epoxyde, wie Äthylenoxid, in Gegenwart von Bortrifluorid als Katalysator in Methylacetale unter Bildung von Methyl-(β -alkoxy-methyl)-acetalen einzubauen, wie die folgende Reaktionsgleichung veranschaulichen soll (wobei R = Alkyl ist):



Dabei wird offensichtlich die bei Anwesenheit von Säuren sehr leichte Aufspaltbarkeit von Acetalen ausgenutzt (vgl. Houben-Weyl, »Methoden der organischen Chemie«, 1965, Band VI/3, Seite 203 in Verbindung mit Seiten 272, 273).

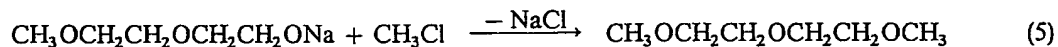
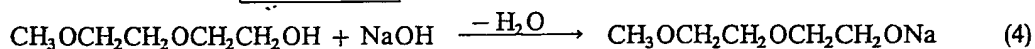
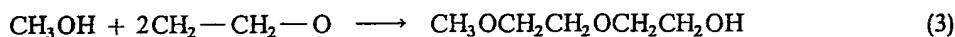
Es ist ferner bekannt, Oxacycloalkane, wie Äthylenoxid, Trimethylenoxid, Tetramethylenoxid (Tetrahydrofuran) oder höhegliedrige Ringäther, wie Hexamethylenoxid (Oxacycloheptan) einzeln oder in Mischung untereinander mit Hilfe von Lewis-Säuren zu polymerisieren (vgl. DT-OS 14 95 209 und Zeit-

schrift »Angewandte Chemie« 72. Jahrgang, 1960/Nr. 24, Seite 927 bis 1006). Wie in der Zeitschrift ausgeführt wird, beruht der Reaktionsmechanismus dieser Polymerisation im wesentlichen darauf, daß unter Einwirkung von Lewis-Säuren das Ringgefüge der Oxacycloalkane aufgespalten wird und sich dadurch eine Oxalkylengruppe nach der anderen anlagern kann.

Während also, unter Verwendung von kationischen Katalysatoren, einerseits das Einlagern von Oxacycloalkanen als Oxalkylengruppen in Acetale sowie in

organische Verbindungen mit aktivem, d. h., gegenüber Alkylenoxiden reaktionsfähigem Wasserstoff (für diese Umsetzung ist der Ausdruck Oxalkylierung gebräuchlich) und andererseits das Polymerisieren von Oxacycloalkanen untereinander bekannt ist, ist bisher das Einlagern von Oxacycloalkanen als Oxalkylengruppen in acyclische (kettenförmige) Äther gemäß der Formel I nicht beschrieben worden.

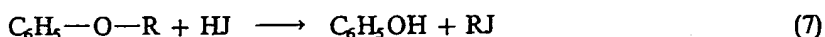
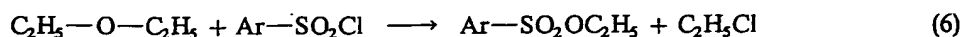
Verbindungen dieser Art, beispielsweise Methyläther von Phenolen, aliphatischen Alkoholen sowie Alkylglykolen, sind an sich bekannt. Ihre Herstellung erfolgt nach dem Stand der Technik (vgl. »Ullmanns



Dieses schon seit langem bekannte Verfahren zur technischen Herstellung solcher Äther zeigt schwerwiegende Nachteile: Geringe Raum-Zeit-Ausbeute, weil die Entwässerung des Glykolats viel Zeit in Anspruch nimmt; hohe Materialkosten, insbesondere durch die relativ teuren Ausgangsalkohole; hohe Umweltbelastung durch anfallendes NaCl; neben den reinen Äthern liegen im erzeugten Produkt auch noch Monoäther, also Ätheralkohole, vor, deren Trennung von den Diäthern relativ schwierig und technisch aufwendig ist.

In den letzten Jahren sind weitere Verfahren zur Herstellung der in Rede stehenden Äther entwickelt worden (vgl. »Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie«, 1974, Band 8, Seite 205). Nach einer Herstellungsmethode wird von Methanol, Äthylenchlorid und Mg- oder Zn-Hydroxid ausgegangen. Dabei werden für die beidseitige Verätherung offensichtlich doppeltmole Salzmen gen erzeugt. Bei der zweiten Methode geht man von Äthylen und Methanol aus. Hierzu ist ein katalytischer Oxidationsprozeß mittels Jod erforderlich, der hohen technischen Aufwand erfordert und zu hohen Anteilen unverwertbarer Nebenprodukte führt. Im Hinblick auf die Nachteile ist auch angeregt worden, Dimethylglykoläther dadurch herzustellen, daß man die entsprechenden Methylglykole mittels Formaldehyd in Formale überführt und diese hydrogenolytisch spaltet zum gewünschten Dimethylglykoläther unter Rückgewinnung äquimolarer Mengen des eingesetzten Monomethylglykoläthers (DT-OS 24 34 057). Mit diesem Verfahren wird zwar ein wesentlicher Fortschritt erzielt, jedoch beeinträchtigt die zwangsläufige Rückführung von 50% des Rohstoffes die Raumzeitausbeute.

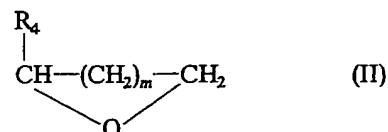
Durch diese vielseitigen Bemühungen zur Herstellung von kettenförmigen (echten) Äthern wird auch deren Marktbedürfnis unterstrichen. Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein kostengünstiges und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung solcher Äther aufzuzeigen.



(vgl. Weygandt—Hilgetag, »Org. chem. Experimentierkunst«, 1970, S. 402). Beim erfindungsgemäßen Verfahren hingegen werden unter Beibehaltung

Encyklopädie der technischen Chemie«, 1974, Band 8, Seite 148, linke Spalte) bevorzugt dadurch, daß ein Alkohol mit einem Oxacycloalkan gemäß oben gezeigter Reaktion (1) umgesetzt wird, die entstandene Monoätherverbindung mit Alkali in das Glykolat und dieses mit Alkylhalogenid oder Dialkylsulfat in die Diätherverbindung übergeführt wird. Die folgende Reaktionsgleichung am Beispiel Methanol, Äthylenoxid, Natronlauge und Methylchlorid soll die dem Verfahren zugrunde liegende Dreistufen-Reaktion veranschaulichen:

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man die Verbindungen gemäß der Formel I in Gegenwart von Lewis-Säuren mit Oxacycloalkanen der allgemeinen Formel



worin R_4 und m die obengenannte Bedeutung haben, umgesetzt, wobei bei der Umsetzung mit Oxacycloalkanen mit mehr als 4 Gliedern auch 3- bis 4gliedrige Oxacycloalkane zugegen sind.

Nachdem zweifelsohne schon seit langem ein technisches Bedürfnis nach einem wirtschaftlichen und einfachen Verfahren zur Herstellung der in Rede stehenden Äther besteht, ist es sehr überraschend, warum noch niemand auf das erfindungsgemäße Verfahren gekommen ist. Dies gilt um so mehr, als die erheblichen Nachteile der bekannten Verfahren für eine technische Produktion dieser Äther seit langem bekannt sind. Es war daher nicht zu erwarten, daß eine Reaktion von Oxacycloalkanen auch mit den bekanntlich sehr stabilen kettenförmigen Äthern gemäß der Formel I möglich ist, derart, daß sowohl der Äther, als auch das Oxacycloalkan an der Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung aufbrechen und letzteres als Kettenglied in den Äther eingelagert wird.

Auch von der bekannten Spaltung der C—O-Bindung bei der Reaktion von Äthern mit Lewis-Säuren geht keine Anregung in Richtung auf die vorliegende Erfindung aus (vgl. Houben—Weyl, »Methoden der org. Chemie«, 1965, Bd. VI/3, S. 156). Bei all diesen Reaktionen werden nämlich die Ätherverbindungen als solche zerstört unter Bildung zweier neuer Verbindungen, in die je ein Teil des Reaktionspartners eingebaut ist. Die beiden folgenden Reaktionen sollen dies veranschaulichen:

der Endglieder Oxalkylene eingelagert, wobei aus Äthern wieder ein Äther resultiert.

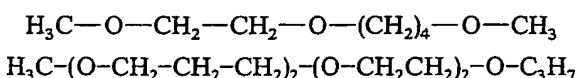
In zahlreichen Arbeiten, insbesondere auch in

jenen des Begründers der Oxoniumsalztheorie, Meerwein (vgl. Abhandlung über Äther und Acetale im zitierten Houben—Weyl-Nachschlagewerk) befaßte man sich also mit den dem erfindungsgemäßen Verfahren zugrunde liegenden Verbindungen (Ausgangsstoffen), ist jedoch nicht auf die ihm eigene Kombination von Ausgangsstoffen gekommen.

Es ist also festzustellen, daß die bekannten Reaktionen zwischen Diäthern oder Monoäthern, Epoxiden und Lewis-Säuren den Fachmann von der vorliegenden Erfindung eher abhalten und daß trotz eines unbestreitbaren Bedürfnisses nach einer technisch einfachen Methode zur Herstellung von kettenförmigen (echten) Äthern noch niemand auf das besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Verfahren gekommen ist, es demnach nicht nahegelegen hat.

Als Ausgangsverbindungen gemäß Formel I sind vorzugsweise solche geeignet, bei denen R_1 einen Alkylrest, vorzugsweise geradkettig, mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen, einen Phenylrest, der mit 1 bis 2 Chloratomen oder einem gegebenenfalls chlosubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann, oder einen Aralkylrest mit unsubstituiertem Phenylrest und 1 bis 4 C-Atomen in der Kette und R_2 ein Wasserstoff- oder Chloratom bedeutet.

Als besonders vorteilhafte Ausgangsverbindungen seien beispielsweise die folgenden genannt: Methylalkyläther, wie Dimethyläther, Methyläthyläther, Methylpropyläther, Chlormethylpropyläther, Methylbutyläther, Methyloctyläther, Methyldecyläther, Methylbenzyläther, Phenylpropyl-methyl-äther, 3-Chlorphenylmethyläther, 1,2-Propylenglykoldimethyläther; die Umsetzungsprodukte dieser Äther gemäß Erfindung, so z. B. die Methylalkyläther von Monoäthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol oder Tetraäthylenglykol sowie analoge Methylalkyläther, die als Kettenglieder ganz oder teilweise Trimethylenoxid, Tetrahydrofuran oder Hexamethylenoxid beinhalten, beispielsweise



(die Reihenfolgen der Kettenglieder ist statistisch verteilt anzunehmen).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Lewis-Säuren können ihrer Zusammensetzung und ihrer Struktur nach sehr verschieden sein. Vorzugsweise geeignet sind Lewis-Säuren (einzeln oder in Mischung) in Form von Metall- und Nichtmetall-Halogeniden, wie BF_3 , $FeCl_3$, $SnCl_4$, PF_5 , in Form von Wasserstoffsäuren, vorzugsweise HF , in Form von Aluminiumhydrosilikaten, wie Montmorillonit, sowie in Form von Koordinationskomplexen aus Metall- oder Nichtmetall-Halogeniden mit organischen Verbindungen, wie Halogenalkylen, Äthern, Säurechloriden, Säureestern oder Säureanhydriden. Vorzugsweise geeignet sind auch Trialkyloxoniumsalz-Komplexe mit gleichen oder verschiedenen Alkylgruppen, analoge Acyliumsalz-Komplexe sowie ungesättigte tertiäre Oxoniumsalze, die tertiären Carboxoniumsalze. Derartige Lewis-Säuren sind in der Zeitschrift »angewandte Chemie« 72. Jahrgang/1960/Nr. 24, Seite 927 bis 1006 ausführlich beschrieben.

In Tabelle I des Beispiels 3 sind solche verschiedenartige Lewis-Säuren alternativ eingesetzt. Die aufgezählten Ergebnisse lassen erkennen, daß die erhaltenen

Verteilungsspektren Unterschiede aufweisen, die von der Art des gewählten Katalysatorsystems abhängen.

Als Oxacycloalkane sind vorzugsweise geeignet Äthylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, Trimethylenoxid, Tetramethylenoxid, Pentamethylenoxid, Hexamethylenoxid, Epichlorhydrin und Styrolloxid einzeln oder in Mischungen untereinander.

Beim Einsatz eines mehr als 4gliedrigen Oxacycloalkans hat es sich als notwendig erwiesen, zu deren Aktivierung Anteile an 3- bis 4gliedrigen Oxacycloalkanen zuzugeben. Diese Anteile betragen vorzugsweise über 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmischung. Um Produkte größerer Hydrophilität zu erhalten, ist es zweckmäßig, den Anteil an 3- bis 4gliedrigen Oxacycloalkanen auf mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmischung, zu erhöhen.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen, wobei nach Maßgabe der sich einstellenden Dampfdrücke drucklos als auch unter Druck umgesetzt wird.

Da die Umsetzung gemäß Erfindung exotherm erfolgt, ist eine Reaktionsapparatur erforderlich, die ein schnelles Abführen der Reaktionswärme erlaubt. Dieses kann erreicht werden durch indirekten Wärmetausch mittels Kühler oder gegebenenfalls durch Absieden und Einkondensieren einer Reaktionskomponente oder eines Lösemittels. Die Apparatur besteht daher zweckmäßigerweise aus einem Reaktionsbehälter, der mit einem Rührsystem und einem Doppelmantel sowie gegebenenfalls einem Rückflußkühler ausgestattet ist. Bei der diskontinuierlichen Reaktionsführung wird das Ausgangsprodukt und der Katalysator vorgelegt und das Oxacycloalkan zudosiert, und zwar in dem Maße, wie die Reaktionswärme abgeführt werden kann. Bei einer technischen Produktion wählt man im einfachsten Fall einen druckfesten Rührkessel, der diskontinuierlich beschickt wird. Eine technisch bessere Reaktionsführung erreicht man, wenn der Kesselinhalt über einen extern angeordneten leistungsfähigen Kühler im Kreis geführt wird. Nach dem Zudosieren des gesamten Oxacycloalkans wird die Reaktionsmischung zweckmäßigerweise unter Rühren noch einige Zeit zwecks Ausreagierens bei gleicher oder gegebenenfalls erhöhter Temperatur gehalten und anschließend abgekühlt. Da die Katalysatoren auch nach Beendigung der Reaktion noch Wirksamkeit ausüben auf die relative Komponentenzusammensetzung im Verteilungsspektrum, erweist es sich als vorteilhaft, den Katalysator nach vollendeter Reaktion unschädlich zu machen. Dieses erfolgt zweckmäßig durch Zugabe von Basen. Besonders vorteilhaft hat sich die Zugabe fester Alkalihydrogencarbonate erwiesen.

Die kontinuierliche Reaktion, bei der die Ausgangskomponenten und das Reaktionsgemisch kontinuierlich zu- bzw. abgeführt werden, wird vorteilhaft in einem Doppelmantelrohr durchgeführt. Dabei ist es nämlich in einfacher Weise möglich, auch kurze Verweilzeiten einzuhalten. Eine kontinuierliche Reaktionsführung ist besonders dann angezeigt, wenn es erforderlich ist, niedermolekulare Anteile im Kreislauf zurückzuführen, um den Anfall von Reaktionsprodukten bestimmter Kettenlänge innerhalb einer homologen Reihe zu maximieren. Als Doppelmantelreaktor eignet sich beispielsweise der in der DT-PS 20 16 323 beschriebene Gleichstromreaktor.

Die Umsetzung gemäß der Erfindung wird unter Ausschluß von Verbindungen mit aktivem Wasserstoff, wie Alkoholen, Aminen, Mercaptanen, Glykolen oder Wasser, durchgeführt, weil andernfalls Nebenprodukte entstehen, die im Sinne der Erfindung nicht erwünscht sind. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart inerter Lösungsmittel wie z. B. β' , β' -Dichlordiäthyläther, Dichlormethan, Chlorbenzol oder Acetessigester vorgenommen werden.

Wird beim erfindungsgemäßen Verfahren Äthylenoxid als Oxacycloalkan eingesetzt, so bildet sich als Nebenprodukt zwangsläufig Dioxan, dessen Anteil im Reaktionsgemisch mit steigendem Molekulargewicht des Reaktionsproduktes zunimmt. Um diese unerwünschte Nebenreaktion zurückzudrängen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, höhere Oxidkonzentrationen zu vermeiden, z. B. durch Verwendung inerter Lösungsmittel. Eine überproportionale Verminderung des Dioxananteils wird auch dadurch erreicht, wenn man statt des reinen Äthylenoxids ein Äthylenoxid-Tetrahydrofuran-Gemisch mit 5 bis 40 Gew.-% vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% an Tetrahydrofuran, bezogen auf das Gesamtgemisch, einsetzt. Man erhält dabei Produkte mit statistisch eingebautem Tetrahydrofuran, das die Eigenschaften der Dimethylglykolätherhomologenreihe nur unwesentlich ändert.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Konzentration der Lewis-Säure, der Reaktionstemperatur, der Art der Startsubstanz sowie Art und Konzentration des Oxacycloalkans. Die Zusammensetzung des Endproduktes hängt wesentlich ab vom Verhältnis der Einsatzmengen von Oxacycloalkan und Ausgangsäther. Durch Variation dieser Parameter ist es möglich, die Ausbeute eines gewünschten Produktes innerhalb einer homologen Reihe zu optimieren. Die Menge an Lewis-Säure beträgt im allgemeinen von 0,01 Mol-% bis 10 Mol-% der Startsubstanz, vorzugsweise von 0,05 Mol-% bis 2 Mol-%. Die Reaktionstemperatur liegt bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 40 bis 90°C.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die den bekannten Verfahren anhaftenden Nachteile überwunden. Es ist ein Einstufen-Verfahren, das in technisch sehr einfacher Weise (milde Reaktionsbedingungen) durchgeführt werden kann. Die Ausgangsäther sind grobenteils technisch wohlfeile Verbindungen und teilweise äußerst billig. So ist beispielsweise der als Ausgangsäther vorzugsweise einsetzbare Dimethyläther ein Nebenprodukt bei der Methanolsynthese, für das noch immer technische Einsatzgebiete gesucht werden (vgl. Ullmann, 1974, Band 8, Seite 148).

Mit der vorliegenden Erfindung wird einerseits das seit langem bestehende technische Bedürfnis nach einem gegenüber dem Stand der Technik sehr viel wirtschaftlicheren Verfahren zur Herstellung von kettenförmigen Äthern gelöst, ggf. unter Verwendung eines Abfallproduktes, zum anderen gelangt man mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu sehr reinen Diäthern, denen auf Grund ihrer vielseitigen Verwertbarkeit — einzeln oder in Mischung — große technische Bedeutung zukommt.

So besitzen Dialkyläther von α,ω -Alkandiolen, wie Dimethylglykol- oder 1,4-Butylenglykoldimethyläther, anwendungstechnisch interessante Eigenschaften, die speziell auf ihrem hydrophil-hydrophoben Charakter beruhen: sie sind mit vielen organischen Lösungsmitteln mischbar und je nach Wahl der mittelständigen Oxalkylengruppen sowie der endständigen Gruppen

verschieden gut wasserlöslich, ohne daß sie jedoch die typischen hydrophilen funktionellen Gruppen mit aktivem Wasserstoff, wie z. B. die Hydroxyl- oder Aminogruppen, enthalten. Auf diese Weise stellen sie selektive Absorptions- und Extraktionsmittel sowie inerte Lösungsvermittler dar, die gegebenenfalls auch in Form von Gemischen hervorragend in Hydraulikflüssigkeiten, ferner in ihrer Eigenschaft als Lewis-Basen als Absorptionsmittel für saure Gase, besonders für Raffinerie- und Erdgase, weiterhin als Lösungsmittel für Lacke oder auch bei chemischen Reaktionen, wie z. B. bei der Grignard-Reaktion, eingesetzt werden können. Was das erfindungsgemäße Verfahren besonders auszeichnet, ist, daß diese verschiedenen Eigenschaften gleichsam maßgeschneidert erhältlich sind.

Auf Grund der bereits erwähnten Bedeutung der in Rede stehenden Äther und ihrer vielseitigen Verwertbarkeit ergibt sich, daß nicht nur ein einzelner Äther allein, sondern auch Gemische von technischer Bedeutung sind, die sich als Homologenreihe ergeben, wenn Ausgangsäther und Oxacycloalkane im bestimmten Verhältnis zur Reaktion gebracht werden. Das gilt insbesondere bei länger-kettigen Homologen, die einerseits destillativ nicht mehr auftrennbar sind, sich aber andererseits einander so ähnlich sind, daß sie ohne Nachteil als Gemische eingesetzt werden können.

Die Erfindung wird im folgenden an Beispielen erläutert.

Beispiel 1

In einem stickstoffgespülten und evakuierten 5-Ltr.-Rührautoklav werden 50 Mol (2300 g) Dimethyläther und 0,1 Mol (10 ml) Borfluoriddimethylätherat vorgelegt. Bei 55°C werden unter Rühren innerhalb einer Stunde 10 Mol (440 g) Äthylenoxid zudosiert. Nach dem Absinken des Druckes von 12 auf 10 bar wird noch eine halbe Stunde bei 55°C nachgerührt.

Der Restgehalt an Äthylenoxid in der Reaktionslösung beträgt < 0,1%. Nach Abtreiben des überschüssigen Dimethyläthers (1928 g) verbleibt ein Rückstand von ca. 800 g mit folgender gaschromatographischer Analyse: 2,8% Dimethyläther, 65,2% Dimethylglykol, 8,2% Dioxan, 12,6% Dimethyldiglykol, 5,9% Dimethyltriglykol, 2,5% Dimethyltetraglykol, 1,1% Dimethylpentaglykol. Das Gemisch wird mit NaHCO₃ neutralisiert und destillativ aufgearbeitet, wobei die gaschromatographische Analyse gewichtsanalytisch bestätigt wird.

Für die gaschromatographische Analyse (GC-Analyse) wird eine Trennsäule mit Chromosorb und 5% Polyäthylenglykol 20 000 verwendet.

Beispiel 2

In einem 2-Ltr.-Rührkolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr werden 16 Mol (1440 g) Dimethylglykol und 0,01 Mol (1 ml) Borfluoriddimethylätherat als Katalysator vorgelegt. Bei 50°C werden unter Rühren innerhalb einer Stunde 4 Mol (176 g) Äthylenoxid eingegast. Dabei muß gekühlt werden, da die Reaktion stark exotherm ist; entweichendes Äthylenoxid wird mittels eines Rückflußkühlers einkondensiert, der mit Kohlensäureschnee-Äthanol-Mischung beschickt wird. Nach Beendigung der Äthylenoxidzuführung wird noch 15 Minuten bei 50°C nachgerührt und anschließend mit 1 g festem Natriumbicarbonat neutralisiert.

Der Restgehalt an Äthylenoxid in der Reaktionslösung beträgt < 0,1%. Das Reaktionsgemisch wird gaschromatographisch und nach Fraktionierung gewichtsanalytisch untersucht. Es ergeben sich: 1,25%

Dimethyläther, 74,35% Dimethylglykol, 1,95% Di-oxan, 16,75% Dimethyldiglykol, 4,1% Dimethyltriglykol, 1,2% Dimethyltetraglykol, 0,4% Dimethylpentaglykol.

Beispiel 3

Eine Vergleichsserie mit verschiedenen Katalysatoren gemäß der Tabelle wird wie folgt durchgeführt:

In einem 0,5-Ltr.-Rührkolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr werden 1 Mol (90 g) Dimethylglykol und die in Tabelle 1 angegebene jeweilige Katalysatormenge (in Mol-% bezogen auf Äthylen-

oxid) vorgelegt.

Dann werden bei 50°C 0,5 Mol (22 g) Äthylenoxid eingegast. Anschließend wird noch 15 Minuten bei 50°C nachgerührt und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch untersucht; das Analysenergebnis ist ebenfalls in der Tabelle angeführt.

| Katalysator | Katalysator-Konz. (Mol-% bezogen auf Äthylenoxid) | Äthylenoxid | Di-methyl-äther | Di-methyl-glykol | Di-oxan | Di-methyl-diglykol | Di-methyl-triglykol | Di-methyl-tetra-glykol | Di-methyl-penta-glykol | Di-methyl-hexa-glykol |
|--|---|-------------|-----------------|------------------|---------|--------------------|---------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| BF ₃ | 0,5 | — | 2,8 | 58,7 | 7,1 | 21,0 | 6,5 | 2,5 | 0,8 | 0,3 |
| PF ₅ | 0,5 | — | 2,2 | 62,5 | 7,7 | 15,5 | 6,3 | 3,7 | 1,7 | 0,7 |
| SbF ₅ | 0,5 | — | 2,2 | 62,0 | 6,8 | 17,0 | 6,3 | 3,5 | 1,7 | 0,7 |
| IF ₅ | 0,5 | — | 2,3 | 57,5 | 7,0 | 20,1 | 6,5 | 3,8 | 1,8 | 0,7 |
| SiF ₄ | 0,5 | — | 2,4 | 58,0 | 6,8 | 19,5 | 6,8 | 3,7 | 1,7 | 0,8 |
| HBF ₄ | 0,5 | — | 2,0 | 62,4 | 5,5 | 18,5 | 7,3 | 3,2 | 1,5 | — |
| HF | 1,0 | — | 0,8 | 64,7 | 4,5 | 10,7 | 6,6 | 2,8 | 1,3 | — |
| HF + B ₂ O ₃ | 0,5 | — | 2,0 | 59,0 | 6,0 | 18,5 | 7,0 | 3,6 | 1,5 | 0,8 |
| HF + B(OR) ₃ | 0,5 | — | 1,0 | 64,7 | 3,7 | 16,3 | 10,2 | 3,3 | 1,6 | 0,7 |
| HF + BCl ₃ | 0,5 | — | 0,7 | 68,6 | 3,0 | 15,0 | 6,3 | 3,1 | 1,5 | — |
| BF ₃ + (CH ₃) ₂ SO ₄ | 0,5 | — | 6,80 | 62,37 | 6,80 | 16,63 | 4,78 | 2,15 | — | — |
| BF ₃ + CH ₃ Cl | 0,5 | — | 6,82 | 63,48 | 5,30 | 17,99 | 4,10 | 2,35 | — | — |
| FSO ₃ H + BCl ₃ | 0,5 | — | 1,1 | 64,4 | 4,3 | 18,6 | 7,3 | 3,1 | 1,2 | — |
| FSO ₃ H + Si(OCH ₃) ₄ | 1,0 | 4,0 | 1,0 | 70,7 | 2,6 | 13,3 | 4,8 | 2,2 | 1,0 | — |
| FSO ₃ H + B(OR) ₃ | 0,5 | — | 2,4 | 57,3 | 6,6 | 20,2 | 7,1 | 3,6 | 1,5 | 0,6 |
| FSO ₃ CH ₃ + B(OR) ₃ | 0,5 | — | 1,4 | 66,4 | 4,0 | 18,3 | 5,6 | 2,4 | 0,9 | 0,2 |
| FeCl ₃ + PCl ₅ | 1,0 | — | 1,5 | 65,5 | 2,1 | 14,1 | 5,0 | 2,1 | 0,7 | — |
| FeCl ₃ + POCl ₃ | 1,0 | — | 2,0 | 64,2 | 3,7 | 17,9 | 6,4 | 3,0 | 1,1 | — |
| FeCl ₃ + S ₂ Cl ₂ | 1,0 | — | 1,0 | 64,1 | 3,5 | 17,2 | 6,7 | 3,0 | 1,2 | — |
| FeCl ₃ + AlCl ₃ | 1,0 | — | 0,7 | 74,8 | 0,4 | 7,8 | 2,0 | 0,6 | — | — |
| FeF ₃ + HF | 1,0 | — | 1,0 | 65,0 | 6,0 | 16,0 | 6,5 | 2,8 | 1,3 | — |
| $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{BF}_4^-$ | 0,5 | — | 2,3 | 59,9 | 6,9 | 20,9 | 6,4 | 2,4 | 0,9 | — |
| $\left[\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{HC} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right]^+ \text{SbF}_6^-$ | 1,0 | — | 2,0 | 62,0 | 6,7 | 17,0 | 6,5 | 3,7 | 1,7 | 0,8 |
| $\left[\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}=\text{N} \right]^+ \text{BF}_4^-$ | 1,0 | — | 1,6 | 63,2 | 5,0 | 18,0 | 6,2 | 2,5 | 0,7 | — |
| $\left[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]^+ \text{BF}_4^-$ | 1,0 | — | 0,8 | 62,3 | 5,8 | 20,4 | 6,3 | 2,5 | 0,9 | — |
| $\left[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]^+ \text{PF}_6^-$ | 1,0 | 5,2 | 2,0 | 64,0 | 4,7 | 16,7 | 4,9 | 1,6 | 0,5 | — |

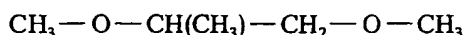
Beispiel 4

In einem 0,5-Ltr.-Rührkolben mit Rückflußkühler werden 1 Mol (104 g) Dimethylpropylenglykol und 0,005 Mol Borfluoriddimethylätherat vorgelegt.

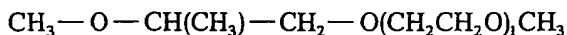
Dann werden unter Rühren innerhalb 30 Minuten 0,5 Mol (22 g) Äthylenoxid eingegast. Die Temperatur wird dabei auf 50°C gehalten. Nach Beendigung der

Eingasung wird die Temperatur noch ca. 30 Minuten bei 50°C gehalten und anschließend analysiert. Die GC-Analyse ergibt:

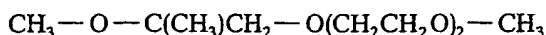
84,3% Dimethylpropylenglykol



2,03% Methylglykol, 3,87%

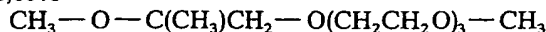


2,98%



0,84% x (nicht identifiziert),

0,68%



Die Reihenfolge der Oxalkylengruppen ist statistisch.

Beispiel 5

In einem evakuierten 1-Ltr.-Rührautoklav werden 4,3 Mol Methyläthyläther und 0,03 Mol Borfluoriddimethylätherat vorgelegt. Nach dem Aufheizen auf 55°C wird 1 Mol Äthylenoxid eindosiert. Nach 90 Minuten wird entspannt. Das Reaktionsgemisch wird mit 3 g Natriumbicarbonat versetzt und vom überschüssigen Methyläthyläther befreit. Es resultiert ein Rückstand von 57 g.

Die gaschromatische Analyse ergibt 14,3% Dimethylglykol, 32,0% Methyläthylglykol, 7,5% Diäthylglykol, 7,0% Dioxan, 5,8% Dimethyldiglykol, 10,3% Methyläthylglykol, 4% Diäthylglykol, 10,5% als Summe der homologen Dialkyltriglykole, 4,8% der Dialkyltetraglykole und 3,8% Dialkylpentaglykole.

Beispiel 6

In einem 0,5-Ltr.-Rührkolben mit Rückflußkühler werden 1 Mol Methyl-n-propyläther und 0,01 Mol Borfluoriddimethylätherat vorgelegt. Bei einer Temperatur von 23°C werden 0,5 Mol Äthylenoxid gasförmig eingeleitet. Der Rückflußkühler wird bei -50°C betrieben.

Das Reaktionsprodukt zeigt die folgende Analyse: 75,7% Methylpropyläther, 1,5% Dimethylglykol, 3,5% Methylpropylglykol, 1,4% Dipropylglykol, 8,5% Dioxan, 0,7% Dimethyldiglykol, 2,1% Methylpropyldiglykol, 1,0% Dipropyldiglykol, 0,5% Dimethyltriglykol, 1,6% Methylpropyltriglykol, 0,7% Dipropyltriglykol, 0,4% Dimethyltetraglykol, 1,0% Methylpropyltetraglykol, 0,4% Dipropyltetraglykol, 0,3% Dimethylpentaglykol, 0,5% Methylpropylpentaglykol, 0,2% Dipropylpentaglykol.

Beispiel 7

In einer Apparatur gemäß Beispiel 6 werden 1 Mol Methylbenzyläther und 0,01 Mol Borfluoriddimethylätherat vorgelegt. Bei einer Temperatur von 50°C werden 0,5 Mol Äthylenoxid eingegast. Nach ca. 1 Stunde zeigt eine entnommene Probe folgende Analyse: 0,85% Dimethylglykol, 1,3% Dioxan, 76,5% Methylbenzyläther, 14,4% Methylbenzylglykol, 5,2% Methylbenzylidiglykol, 1,7% Methylbenzyltriglykol.

Beispiel 8

In einem 0,5-Ltr.-Rührkolben mit Rückflußkühler werden 1 Mol (148 g) 3-Phenylpropylmethyläther mit 0,005 Mol Borfluoriddimethylätherat vorgelegt.

Dann werden unter Rühren innerhalb 30 Minuten 0,5 Mol (22 g) Äthylenoxid zugegast. Die Temperatur wird mittels Wasserbad auf 50°C gehalten. Nach Beendigung des Eingasens wird die Temperatur mit Warmwasser noch ca. 30 Minuten bei 50°C gehalten und anschließend analysiert.

Die GC-Analyse ergibt: 2,0% Dimethylglykol, 6,6% Dioxan, 78,8% Phenylpropylmethyläther, 6,7% des Umsetzungsproduktes mit einem Mol/Mol Äthylenoxid, 3,5% mit zwei und 0,5% mit drei Mol Äthylenoxid.

Beispiel 9

In einem 1,5-m³-Rührkessel aus Stahl, zusätzlich ausgestattet mit regelbarer Wasserkühleinrichtung sowie einer Druckschleuse mit 150 Ltr. Inhalt, werden 240 kg Methylenechlorid und 1,2 kg Borfluoriddimethylätherat vorgelegt.

Über die Schleuse werden flüssig 92 kg Dimethyläther eingedrückt. Beim Aufheizen auf 45°C stellt sich ein Druck von 3,8 bar ein.

Über die Druckschleuse werden 44 kg Äthylenoxid innerhalb einer Stunde zudosiert. Die Temperatur wird bei 50°C gehalten. Es werden noch 30 Minuten bei 50°C nachgerührt. Der Restgehalt an Äthylenoxid in der Reaktionsmischung ist <0,1%.

Der nicht umgesetzte Dimethyläther, vermischt mit Methylenechlorid, wird über die Entspannungslleitung abgesaugt, das Gemisch mit Stickstoff gespült und mit 1,5 kg Natriumcarbonat neutralisiert.

Die Analyse zeigt folgende Gewichtsbestandteile: 1,6% Dimethyläther, 72,0% CH₂Cl₂, 16% Dimethylglykol, 1,7% Dioxan, 6,0% Dimethyldiglykol, 1,7% Dimethyltriglykol, 0,5% Dimethyltetraglykol, 0,2% Dimethylpentaglykol.

Die destillativ erhaltenen Fraktionen stimmen qualitativ und quantitativ mit den gaschromatisch gewonnenen Ergebnissen überein.

Beispiel 10

Nach Evakuieren eines 1-Ltr.-Rührautoklav werden 4 Mol (184 g) Dimethyläther und 0,03 Mol Borfluoriddimethylätherat eingebracht und auf 55°C vorgeheizt. Während einer halben Stunde werden 2,5 Mol (231 g) Epichlorhydrin zudosiert und die Reaktionswärme bei 55°C abgeführt. Innerhalb von 3 Stunden bei 55°C sinkt der Druck von 12 auf 5 bar. Das Reaktionsprodukt wird mit 3 g Natriumbicarbonat versetzt und von überschüssigem Dimethyläther durch Abdampfen befreit. Der Rückstand zeigt folgende GC-Analyse:

75% Chlormethyläthylenglykoldimethyläther,
15% Di-(chlormethyläthylenglykol)dimethyläther,
5% Tri-(chlormethyläthylenglykol)dimethyläther.

Beispiel 11

In einem 0,5-Ltr.-Rührkolben mit Rückflußkühler werden 1 Mol (122 g) Methylbenzyläther und 0,005 Mol Borfluoriddimethylätherat vorgelegt.

Anschließend werden unter Rühren in einer halben Stunde 0,5 Mol (46,2 g) Epichlorhydrin zugetropft. Die Temperatur wird dabei mit Kühlwasser auf 50°C gehalten. Nach Beendigung der Epichlorhydrinzufuhr wird noch 15 Minuten bei 50°C gehalten und dann analysiert.

Die GC-Analyse zeigt: 54,5% Methylbenzyläther und 44,5% des Umsetzungsproduktes mit 1 Mol Epichlorhydrin.

Beispiel 12

In einem 0,5-Ltr.-Rührkolben mit Rückflußkühler werden 1 Mol (150 g) Phenylpropylmethyläther und 0,01 Mol Borfluoriddimethylätherat vorgelegt. Anschließend werden unter Rühren bei 70°C innerhalb einer halben Stunde 0,5 Mol (46,2 g) Epichlorhydrin zugetropft. Nach Beendigung der Epichlorhydrinzufuhr wird noch 5 Minuten bei 70°C gerührt und dann analysiert.

Die gaschromatographische Analyse zeigt:

- 11,6% Epichlorhydrin, 65,2% Phenylpropylmethyläther,
- 20,5% des Umsetzungsproduktes von 1 Mol Phenylpropylmethyläther mit 1 Mol Epichlorhydrin.

Beispiel 13

In einem 20-ml-Druckrohr werden 0,13 Mol Dimethyläther, 0,002 Mol Borfluorid-dimethylätherat und 0,034 Mol Trimethylenoxid eingeschlossen. Nach einer Zeit von 60 Minuten bei 50°C und gelegentlichem Schütteln wird die Reaktionsmischung von überschüssigem Dimethyläther befreit und wie folgt analysiert:

- 26,0% 1,3-Propylenglykol-dimethyläther, 23,8% Dipropylenglykoldimethyläther, 16,3% Tripropylenglykol-dimethyläther, 15,4% Tetrapropylenglykol-dimethyläther, 11,4% Pentapropylenglykol-dimethyläther, 7,1% Hexapropylenglykol-dimethyläther.

Beispiel 14

In einem evakuierten 1-m³-Rührautoklav werden 2,5 K Mol (225 kg) Dimethylglykol und 1 Ltr. Borfluoriddimethylätherat vorgelegt. Innerhalb einer Stunde wird auf 45°C aufgeheizt. Innerhalb von ca. 2 Std. läßt man eine Mischung aus 2,5 K Mol (110 kg) Äthylenoxid mit 0,625 K Mol (45 kg) Tetrahydrofuran zulaufen. Nach halbstündigem Ausreagieren beträgt der Restgehalt an Äthylenoxid < 0,5%. Eine Probe des Reaktionsproduktes wird gaschromatographisch untersucht, wobei sich die folgende Zusammensetzung zeigt:

- 1,8% C₄H₈O
Tetrahydrofuran,
- 29,5% CH₃O(C₂H₄O)—CH₃
Dimethylglykol,
- 5,4% (C₂H₄O)₂
Dioxan,
- 12,0% CH₃O(C₂H₄O)₂—CH₃
Dimethylglykol,
- 1,3% CH₃—O—(C₂H₄O)—(C₄H₈O)—CH₃,
- 9,2% CH₃—O—(C₂H₄O)₃—CH₃
Dimethyltriglykol,
- 12,5% CH₃—O—(C₂H₄O)₂—(C₄H₈O)—CH₃,
- 5,5% CH₃—O—(C₂H₄O)₄—CH₃
Dimethyltetraglykol,

- 10,8% CH₃—O(C₂H₄O)₄—(C₄H₈O)—CH₃,
- 1,9% CH₃—O—(C₂H₄O)₅—CH₃
Dimethylpentaglykol,
- 8,9% CH₃—O—(C₂H₄O)₄—(C₄H₈O)—CH₃,
- 1,2% CH₃—O—(C₂H₄O)₆—CH₃
Dimethylhexaglykol.

Das vorliegende Gemisch wird mit 1 kg Natriumbicarbonat neutralisiert. Mittels einer 15-Bodenkolonne wird bei einem Rücklauf von 1:1 eine Leichtsiederfraktion bis zu einem Siedepunkt von 103°C bei 20 Torr abgetrennt und als Ausgangsäther für den Wiedereinsatz bereitgestellt. Der Rückstand von etwa 50 Gew.-% besitzt folgende Analyse:

- 18,4% CH₃—O—(C₂H₄O)₃—CH₃
Dimethyltriglykol,
- 25,0% CH₃—O—(C₂H₄O)₂—(C₄H₈O)—CH₃,
- 11,0% CH₃—O—(C₂H₄O)₄—CH₃
Dimethyltetraglykol,
- 21,6% CH₃—O—(C₂H₄O)₃—(C₄H₈O)—CH₃,
- 3,8% CH₃—O—(C₂H₄O)₅—CH₃
Dimethylpentaglykol,
- 17,9% CH₃—O—(C₂H₄O)₄—(C₄H₈O)—CH₃,
- 2,3% CH₃—O—(C₂H₄O)₆—CH₃
Dimethylhexaglykol.

Dieses Gemisch ist mit Wasser unbeschränkt mischbar und besitzt ausgezeichnete Eigenschaften als selektives Absorptionsmittel für H₂S sowie SO₂ in Gasen.

Beispiel 15

In einem evakuierten 1-Ltr.-Rührautoklav werden 0,5 Mol Hexamethylenoxid, 0,03 Mol Borfluoriddimethylätherat und 5 Mol Dimethyläther vorgelegt.

Das Gemisch wird auf 55°C erwärmt, ohne daß eine Reaktion einsetzt. Anschließend werden 2 Mol Äthylenoxid in einer Zeit von 45 Minuten aufgedrückt. Die entstehende Reaktionswärme wird unter Einhaltung der Temperatur von 55°C abgeführt. Man läßt eine halbe Stunde nachreagieren. Nach Abdampfen des überschüssigen Dimethyläthers zeigt der Rückstand folgende Analyse:

- 36,7% CH₃—(OC₂H₄)—OCH₃
Dimethylglykol,
- 10,2% (C₂H₄O)₂
Dioxan,
- 9,4% C₆H₁₂O
Hexamethylenoxid,
- 15,0% CH₃—(OC₂H₄)₂—OCH₃
Dimethyldiglykol,

| | |
|-------|---|
| 13,1% | $\text{CH}_3 - (\text{OCH}_2\text{H}_4)(\text{OC}_6\text{H}_{12}) - \text{OCH}_3$ und |
| | $\text{CH}_3 - (\text{OC}_2\text{H}_4)_3 - \text{OCH}_3$ Dimethyltriglykol. |
| 8,5% | $\text{CH}_3 - (\text{OC}_2\text{H}_4)_2(\text{OC}_6\text{H}_{12}) - \text{OCH}_3$ und |
| | $\text{CH}_3 - (\text{OC}_2\text{H}_4)_4 - \text{OCH}_3$ Dimethyltetraglykol. |
| 4,5% | $\text{CH}_3 - (\text{OC}_2\text{H}_4)_3(\text{OC}_6\text{H}_{12}) - \text{OCH}_3$ und |
| | $\text{CH}_3 - (\text{OC}_2\text{H}_4)_5 - \text{OCH}_3$ Dimethylpentaglykol. |
| 2,6% | $\text{CH}_3 - (\text{OC}_2\text{H}_4)_4(\text{OC}_6\text{H}_{12}) - \text{OCH}_3$ und |
| | $\text{CH}_3 - (\text{OC}_2\text{H}_4)_6 - \text{OCH}_3$ Dimethylhexaglykol. |

Beispiel 16

In einem 0,5-Ltr.-Rührkolben mit Rückflußkühler werden 1 Mol Dimethylglykol und 10 g Montmorillonit der Summenformel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorgelegt. Dann werden unter Rühren innerhalb 30 Minuten bei 50°C 0,5 Mol (22 g) Äthylenoxid eingegast. Nach Beendigung der Eingasung wird die Temperatur noch 30 Minuten bei 50°C gehalten und anschließend analysiert.

Die GC-Analyse zeigt:

| | | | |
|------|--------------------|-------|-------------------------|
| 1,6% | Dimethyläther, | 73,6% | Dimethylglykol, |
| | | 5,3% | Dioxan. |
| 0,5% | Methylglykol, | 13,1% | Dimethyldiglykol, |
| | | 1,5% | Methyldiglykol, |
| 2,6% | Dimethyltriglykol, | 1,5% | Dimethyltetraglykol und |
| | | 0,2% | Dimethylpentaglykol. |

Beispiel 17

In einem evakuierten 1-Ltr.-Rührautoklav werden 4 Mol (184 g) Dimethyläther und 30 g Montmorillonit vorgelegt. Bei 55°C werden unter Rühren innerhalb einer halben Stunde 2,5 Mol (231 g) Epichlorhydrin zudosiert. Anschließend wird noch 5 Stunden bei 55°C nachgerührt.

Nach Abtreiben des überschüssigen Dimethyläthers (90 g) verbleibt ein Rückstand von 360 g mit folgender,

gaschromatographisch ermittelter Zusammensetzung:

| | |
|-------|--|
| 2,4% | Dimethyläther, 0,7% Epichlorhydrin. |
| 75,2% | Chlormethyläthylenglykoldimethyläther. |
| 7,3% | Chlormethyläthylenglykolmethyläther. |
| 15,0% | Di-(Chlormethyläthylenglykol)-dimethyläther. |

Wie die Beispiele zeigen, kann die Umsetzung gemäß Erfindung durch Variation der Mengenverhältnisse von Ausgangsäther und Oxacycloalkan so gesteuert werden, daß eine bestimmte Ätherverbindung im Reaktionsgemisch stark überwiegt.

Insbesondere können die niedermolekularen Anteile kontinuierlich im Kreis geführt werden, um den Anfall von Reaktionsprodukten höherer Kettenlänge innerhalb einer homologen Reihe zu erhöhen.

So zeigt z. B. das Beispiel 2 folgendes:

Erhalten wir ein Gemisch aus 1,25% Dimethyläther, 74,35% Dimethylglykol, 1,95% Dioxan, 16,75% Dimethyldiglykol, 4,1% Dimethyltriglykol, 1,2% Dimethyltetraglykol, 0,4% Dimethylpentaglykol. Unter Berücksichtigung, daß Dimethylglykol und Dimethyläther wieder als Ausgangs-Ätherverbindungen eingesetzt werden, beträgt die Ausbeute an gewünschten Homologen 92% ($16,75 + 4,1 + 1,2 + 1,2 + 0,4 = 22,45$; $16,75 + 4,1 + 1,2 + 0,4 + 1,95 = 24,40$), mit 68% an Dimethyldiglykol als Hauptprodukt.

Andererseits zeigt z. B. das Beispiel 7, daß durch hohe Einsatzkonzentration des Ausgangsäthers (Methylbenzyläther) die höheren Homologen (Methylbenzylglykol) zurückgedrängt werden können. Die dadurch bedingte relativ hohe Rückführmenge bedeutet aber nicht, daß die Umsetzung nur unvollständig stattgefunden hat, sondern sie entspricht einem gezielt vorgewählten Verdünnungsverhältnis, um dadurch eine bestimmte Reaktionsproduktverteilung zu erzielen. Solche Maßnahmen sind in der chemischen Technik üblich. Zum Beispiel wird bei der Herstellung von Glykol aus Äthylenoxid und Wasser ein Masseverhältnis von 1:10, entsprechend einem Molverhältnis von 1:24, gewählt, um eine Ausbeute an Äthylenglykol von 90% zu erhalten und den Anfall an Diäthylenglykol und höheren Homologen auf 10% zu beschränken. Es werden demnach nur etwa 4% des eingesetzten Wassers zur Reaktion verbraucht. Bei der Herstellung von Äthylglykol aus Äthylenoxid und Äthylalkohol werden Überschüsse an Alkohol von 500 bis 1000% eingesetzt, um die Bildung oligomerer Äthylglykole (Äthyldiglykol, Äthyltriglykol) auf 15 bis 20% zu verringern (vgl. Ullmann, Band 8, 1974, S. 205, Spalte 1 und 2).